

TP03072fns

No. 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-251342

(43)Date of publication of application : 06.10.1989

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 63-076112

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1988

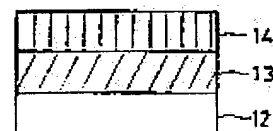
(72)Inventor : NAKAMURA NAOMASA

(54) INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the information recording medium having excellent recording and erasing characteristics by adopting a specific compsn. for the average compsn. of the recording layer thereof.

CONSTITUTION: This recording medium is constituted of a substrate 12, the recording layer 13 and an org. protective layer 14. The average compsn. of the recording layer 13 is composed of $(\text{Ge}_x\text{Sb}_{100-x})\text{aChbMc}$. In the formula, Ch is the chalcogen element selected from Se, Te and S; M is the metal selected from Pd and Au; $50\text{atomic}\% \leq a < 100\text{atomic}\%$, $0\text{atomic}\% \leq b < 50\text{atomic}\%$, $0\text{atomic}\% \leq c < 30\text{atomic}\%$, $10\text{atomic}\% \leq x < 80\text{atomic}\%$. The alloy consisting of the Ge and Sb among the constituting components is the alloy which absorbs light pulses, easily changes from the amorphous to crystalline phase and has an extremely large change rate of optical properties. The information recording medium which has the good recording and erasing characteristics and sufficiently withstands practicable use is thereby obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-251342

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月6日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/28

A-8421-5D
X-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 昭63-76112

⑰ 出 願 昭63(1988)3月31日

⑱ 発 明 者 中 村 直 正 神奈川県川崎市幸区柳町70 株式会社東芝柳町工場内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

光ビームの照射により原子配列の変化が生じる記録層を有する情報記録媒体において、前記記録層の平均組成が

$(Ge, Sb_{100-x}) aChbMc$

但しChはSe, Te, Sのうちから選択されたカルコゲン元素

MはPd, Auのうちから選択された金属

$50 \text{ 原子} \% \leq a < 100 \text{ 原子} \%$

$0 \text{ 原子} \% \leq b < 50 \text{ 原子} \%$

$0 \text{ 原子} \% \leq c < 30 \text{ 原子} \%$

$10 \text{ 原子} \% \leq x < 80 \text{ 原子} \%$

であることを特徴とする情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は光ビームの照射により記録層に原子配列の変化に伴う光学的特性の変化を生じさせて、情報の記録、消去を繰返し行ない、この光学的特性の変化を検出して情報が再生される情報記録媒体に関する。

(従来技術)

情報の記録、消去の繰返しが可能な情報記録媒体として、光ビームの照射による相変化を利用したものが開発されている。

このような情報記録媒体に情報を記録する際には、まず光ビームを記録媒体全面照射して記録層を結晶性の高い状態(以下結晶状態とする)とする。次に情報を記録するために、短い強いパルス光を記録層に照射して加熱し急冷して記録層を原子配列が乱れた状態(以下、非晶質状態とする)とする。記録された情報を消去する場合には、長い弱いパルス光を記録層に照射して加熱し徐冷して非晶質状態から再び結晶状態に戻す。このような結晶状態と非晶質状態とでは原子配列の変化に伴って反射率、透過率等の光学的特性が変化する

ため、この光学的特性の変化を検出することにより、記録した情報を再生している。

このような相変化を利用した情報記録媒体としては、特開昭60-179952号、特開昭60-179953号、特開昭61-6806号公報等がある。これらの公報においては、記録層の組成として $Au_x Te_{100-x}$ 、 $Ag_x Te_{100-x}$ ($10 \leq x \leq 40$ 原子%) 等が提案されている。しかしこれらの材料では、記録状態の安定性は得られるが、記録に必要なエネルギーが大きいため、記録、消去特性面で問題点が残った。

(発明が解決しようとする課題)

以上詳述したように従来の $Au_x Te_{100-x}$ 、 $Ag_x Te_{100-x}$ ($10 \leq x \leq 40$) を材料として用いた情報記録媒体では、結晶化速度が遅く消去特性が悪いといった欠点があった。

本発明では、上記欠点を解消し、記録、消去特性に優れた情報記録媒体を提供することを目的とする。

[発明の構成]

化を高く得るためには、この組成範囲であることが必要である。

またGeとSbとからなる合金は、原子配列の変化を生じさせる記録層にとって主成分となるものであり、この変化を生じさせるためには50原子%以上含有させることが望ましい。換言すれば下記のChとMとで示される元素が、その含有量が50原子%以上であると、GeSbからなる合金の光学的変化の妨げとなるものである。

またChで示されるSe、Te、Sのカルコゲン元素は、GeSbからなる合金と合金化することにより非晶質状態を安定に保持させることができるものである。

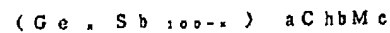
さらにMで示されるPd、Auなどの元素は、結晶化速度の増加、感度の向上などの効果を持つ。

本発明に用いられる情報記録媒体の構造を示す断面図は第1図に示す通りである。

本発明の情報記録媒体は、基板12、記録層13および有機保護層14とから構成されている。基板12は、ガラスやプラスチック材料(例えば、

(課題を解決するための手段と作用)

本発明の情報記録媒体は、記録層の平均組成が



但しChはSe、Te、Sのうちから選択されたカルコゲン元素

MはPd、Auのうちから選択された金属

$50 \text{ 原子} \% \leq a < 100 \text{ 原子} \%$

$0 \text{ 原子} \% \leq b < 50 \text{ 原子} \%$

$0 \text{ 原子} \% \leq c < 30 \text{ 原子} \%$

$10 \text{ 原子} \% \leq x < 80 \text{ 原子} \%$

であることを特徴とする。

構成成分のうち、GeとSbとからなる合金はパルス光を吸収し、非晶質から結晶質へ容易に変化し光学的性質(反射率、透過率)の変化量が非常に大きい合金である。このときのGeの組成範囲は10原子%~80原子%の範囲が好ましく、それ以外の範囲では十分な光学的変化量が得られない。すなわち結晶質と非晶質との間の反射率変

ポリメチルメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂など)からなるものである。この基板12上には、光ビームの照射により層変化を生じる記録層13が形成される。この記録層13の平均組成は、 $(Ge, Sb_{100-x})_a ChbMc$ 、但しChはSe、Te、Sのうちから選択されたカルコゲン元素、MはPd、Auのうちから選択された金属、また各々a、b、cは、 $50 \text{ 原子} \% \leq a < 100 \text{ 原子} \%$ 、 $0 \text{ 原子} \% \leq b < 50 \text{ 原子} \%$ 、 $0 \text{ 原子} \% \leq c < 30 \text{ 原子} \%$ 、 $10 \text{ 原子} \% \leq x < 80 \text{ 原子} \%$ の範囲である。さらに、この記録層13上に紫外線硬化樹脂等からなる有機保護層14が形成されている。

また、本発明で用いられる情報記録媒体は第2図及び第3図に示すような構造であってもよい。第2図に示す情報記録媒体では、記録層13の経時変化を防ぐために金属、半金属の酸化物、弗化物、硫化物、窒化物等からなる無機物保護層15が記録層13を挟んだ構造となっている。また第3図に示す情報記録媒体では、前記無機物保護層

15を形成する材料中に記録層13を形成する材料が分散した複合層16を有する構造となっている。

次に情報記録媒体の製造方法を第4図及び第5図に沿って説明する。第4図は本発明に用いられる成膜装置の側面図であり、第5図は第4図に示した成膜装置の底面図である。

この成膜装置は、真空容器17、排出ポート18、排気装置19、ガス導入ポート20、アルゴンガスポンプ21、支持装置22、スパッタ源24a, 24b, 24cおよびモニタ装置26a, 26b, 26cとから構成されている。真空容器17は排出ポート18を介して排気装置19に接続されており、また、ガス導入ポート20を介してアルゴンガスポンプ21に接続されている。真空容器17中上部には、支持装置22が設けられ、この支持装置に水平に基板12が支架されており、基板12は支持装置22を軸に回転することができる。また、真空容器17中底部には、基板12に対面してスパッタ源24a, 24b, 24cが

設けられており、これらスパッタ源には高周波電源が接続されている。また、スパッタ源24a, 24b, 24cの上方にはモニタ装置26a, 26b, 26cが設置されている。

この装置を用いて基板12に記録層を成膜する場合には、まず排気装置19により容器内の空気を排気し、続いてアルゴンガスポンプ21よりアルゴンガスを導入して容器内を所定の圧力に保持する。そして基板12を回転させつつ、スパッタ源24a, 24b, 24cに所定時間電力を印加する。モニタ装置26a, 26b, 26cは各々スパッタ源からの元素のスパッタ量をモニタし、このモニタした量が所定の値になるように各スパッタ源に投入する電力を調節するようになっている。これにより基板12に記録層が形成される。

(実施例)

- 実験1 -

本実験では多元同時スパッタ法により記録膜を形成した。

真空容器内に所望のGe, Sb, TeとCr

のスパッタ源を設け、容器内を 8×10^{-6} Torrまで排気した。次にArガスを導入し 4×10^{-3} Torrに全体の圧力を調節した。基板として充分洗浄した外径130mm、板厚1.2mmの円板状カーボネート基板を用い、この基板を60rpmで回転しつつモニタにより各元素のスパッタ量をモニタして各スパッタ源に投入する電力を制御し、全体の膜厚が1000 Angstromになるまで各元素を堆積させて記録層を成膜した。

更にこの記録層上に有機保護層として紫外線硬化樹脂を約10μm スピンコートによりオーバーコートし、紫外線を照射して硬化させ所望する組成の情報記録媒体を形成した。

- 実験2 -

ここでは記録膜の光ビーム照射による原子配列の変化を確認した。

実験1においてスパッタ源にGe, Sb, TeとAuを用い記録層組成が $(\text{Ge}_{55}\text{Sb}_{45})_{85}\text{Te}_{10}\text{Au}_5$ なる試料を形成した(未照射部)。この試料にビーム径1μmに

絞った5mW 10μsのパルス光を照射すると、照射部の反射率は変化した(未記録部)。次に15mW 100nsのパルス光を数回当てるとその照射部の反射率は元に戻ることが確認された(記録部)。次いでこの未記録部と記録部の結晶状態を比較するため、透過型電子顕微鏡を用いて回折パターンを観察した。試料から保護層を剝離して記録層の状態を回折パターンから観察したところ、レーザー光未照射部では非晶質に特有のハローパターンが認められた。また、レーザー光照射部のうち未記録部では結晶構造を示す回折リングとスポットが観察され、記録部では、未照射部に近い非晶質特有のハローパターンが認められた。他の組成の記録膜についても同様の反射率変化、回折パターンの変化が観察された。

- 実験3 -

本実験では記録部の消去特性について評価した。記録層組成が $(\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{50})_{70}\text{Te}_{30}$ においてTeにAuを5, 10, 20原子%の割合で添加した試料を作成した。

この試料に反射率が一定になるまで $5 \times W 5 \mu$ Sの Puls 光を当て記録層を結晶化させた。第6図にAuの添加量に対して反射率が一定になるまでの Puls 光照射回数をプロットした。Auの添加量が多いほど照射回数が少なくても変化が起ることが確認できた。すなわちAuを添加することにより、結晶化速度の増加、および感度の向上を得ることができることを確認した。

更にAuの代わりにPdを添加した場合でも同様の効果を得ることができる。

実験4-

本実験では実用的な試験装置を用いて試験を行なった。第7図は試験に用いた装置の概略図である。この試験装置は、スピンドルモータ32、半導体レーザー源34、コリメータレンズ35、ビームスプリッタ36、 $\lambda/4$ 板37、対物レンズ38、検出レンズ39、受光器40、駆動コイル41、サーボ系42とから構成されている。

試料31はスピンドルモータ32上に固定され、回転することができる。

半導体レーザー源34より出た光はコリメータレンズ35を通過して平行光となる。続いて光はビームスプリッタ36を通過し $\lambda/4$ 板37を通過し、対物レンズ38により試料31上に集光される。試料31から反射した光は対物レンズ38および $\lambda/4$ 板37を通過し、ビームスプリッタ36で反射される。この反射された光は検出レンズ39により集光され、受光器40に入って検出信号となる。更に検出信号は、サーボ系42を通過して電流に変えられ、駆動コイル41に流れこの電流により対物レンズが駆動され、試料31上の情報を記録した溝(案内溝)上に正確に集光される。

実験1に示した方法を用い、記録層の両側をSiO₂(膜厚1000 Angstrom)で挟んだ媒体試料を作成し、前述の装置に実装して実験を行なった。記録層組成は(Ge₉₀Sb₉₀)₇₀Te₃₀においてTeにPdを5, 11, 18原子%と添加させた。この試料をスピンドルモータに固定し900 rpmで回転させた。

更にこの上から $5 \times W 15 \mu$ Sの Puls 光を照射し、反射率の変化量を測定した。第8図に変化量を初期値で割った値(コントラスト比)とPd添加量とをプロットした。Pdを添加することにより、コントラスト比が増加することが判る。更にPdの代わりにAuを添加した場合でも同様の効果が得られる。

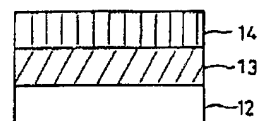
[発明の効果]

以上詳述したように本発明によれば記録、消去の特性がよく充分実用に耐えうる情報記録媒体を提供できる。

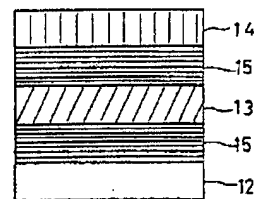
4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第3図は本発明で用いられる情報記録媒体の層構造を示す断面図、第4図は成膜装置の側面図、第5図は成膜装置の底面図、第6図はAu添加量と照射回数を示すグラフ、第7図は実用的記録装置の概略図、第8図はPd添加量とコントラスト比を示すグラフである。

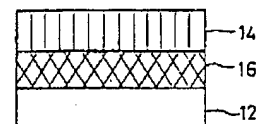
- 12...基板
- 13...記録層



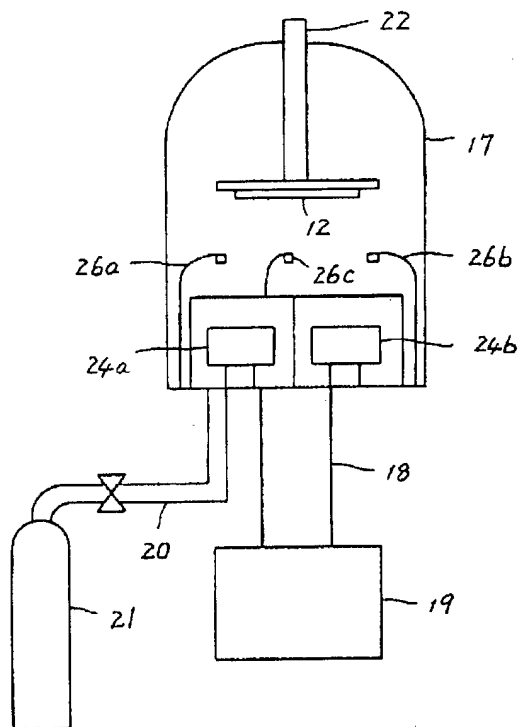
第1図



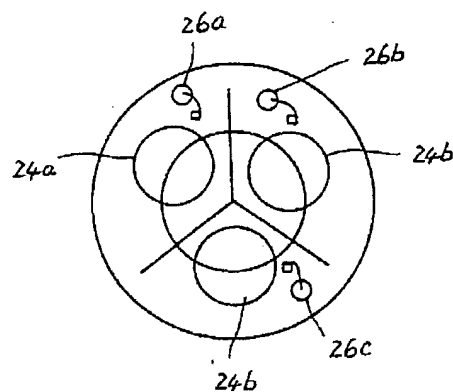
第2図



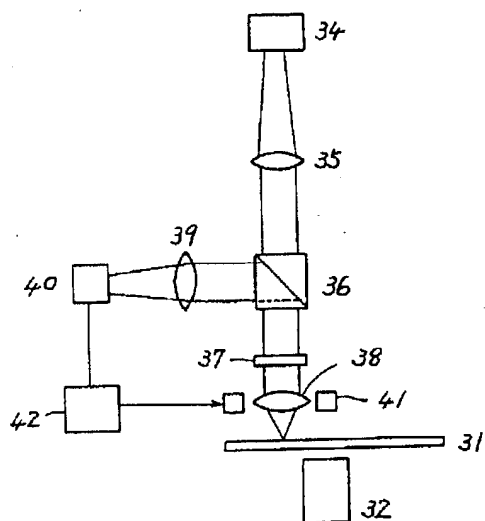
第3図



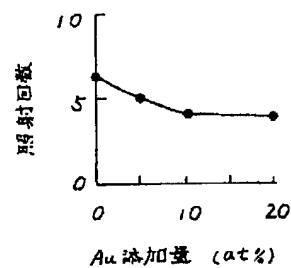
第 4 図



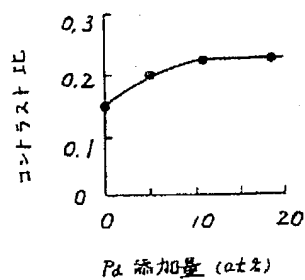
第 5 図



第 7 図



第 6 図



第 8 図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)8月27日

【公開番号】特開平1-251342

【公開日】平成1年(1989)10月6日

【年通号数】公開特許公報1-2514

【出願番号】特願昭63-76112

【国際特許分類第6版】

B41M 5/26

G11B 7/24 511

【F1】

B41M 5/26 X 9121-2H

G11B 7/24 511 7215-5D

手続補正書(自発)

7.3.31

特許庁長官 殿 平成 年 月 日

1. 事件の表示

昭和63年特許第76112号

2. 発明の名称

情報記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (307) 株式会社 東芝

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区芝田一丁目1番1号
株式会社東芝 本社事務所内
電話 03-3457-2512 (特(19842))

氏名 (7317) 弁護士 岡近 泰佑

5. 補正の対象

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

2. 特許請求の範囲

光ビームの照射により原子配列の変化が生じる記録層を有する情報記録媒体において、前記記録層の平均組成が

$(Ge_x Sb_{100-x})_y Ch_z M_t$

但しChはSe, Te, Sのうちから選択されたカルコゲン元素

MはPd, Auのうちから選択された金属

$50\text{原子}\% \leq a < 100\text{原子}\%$

$0\text{原子}\% \leq b < 50\text{原子}\%$

$0\text{原子}\% \leq c < 30\text{原子}\%$

$10\text{原子}\% \leq x < 80\text{原子}\%$

であり、短い強いパルス光を照射して加熱し急冷することにより非晶状態となり情報が記録され、長い弱いパルス光を照射して加熱し急冷することにより結晶状態となり前記記録された情報が消去されることを特徴とする情報記録媒体。